

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 063 266 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.12.2000 Patentblatt 2000/52

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 4/06**, **C08F 265/04**,
C09D 4/00, **C08F 222/10**,
C08F 2/44, **C09D 5/34**

(21) Anmeldenummer: 00112552.5

(22) Anmeldetag: 14.06.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Klintschar, Gerfried, Dr.
8010 Graz (AT)
- Eppler, Ulrich, Dr.
8042 Graz (AT)
- Labenbacher, Adolf
8042 Graz (AT)

(30) Priorität: 23.06.1999 DE 19928436

(71) Anmelder: Vianova Resins AG
8402 Werdorf (AT)

(74) Vertreter:
Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle Albert,
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Kriessmann, Ingo, Dr.
8010 Graz (AT)

(54) Herstellung und Verwendung von Kaltplastik-Überzugsmassen auf Basis von Acrylatharzen

(57) Bindemittel für Straßenmarkierungsfarben, enthaltend ein (Meth)Acrylatcopolymer A und ein oder mehrere olefinisch ungesättigte Monomere B, die durch den Zusatz von Radikalinitiatoren C härtbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel Massenanteile von 20 bis 80 % des (Meth)Acrylatcopolymeren A und 80 bis 20 % der olefinisch ungesättigten Monomeren B enthalten, wobei die (Meth)Acrylatcopolymeren A erhältlich sind durch Umsetzung von Massenanteilen von

- 10 bis 50 % von Verbindungen A1 ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen und Lactamen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
- 1 bis 25 % von olefinisch ungesättigten Monomeren A2, die mindestens eine Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen enthalten,
- 5 bis 70 %, von Estern A3 der Methacrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
- 2 bis 84 %, von Estern A4 der Acrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, sowie gegebenenfalls
- bis zu 70 % von anderen Vinylmonomeren A5

unter radikalischer Polymerisation, wobei die Verbindungen A1 vorgelegt werden und die Monomeren A2 bis A5 sowie ein radikalischer Initiator A7 zugegeben werden.

EP 1 063 266 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft lösungsmittelfreie bzw. lösungsmittelarme Zwei-Komponenten-Bindemittel insbesondere für Straßenmarkierungsfarben.

5 [0002] Derzeit werden Straßenmarkierungen vorwiegend mit Spritzfarben auf Basis von synthetischem Kautschuk und/oder Kunstharzen ausgeführt. Diese Einkomponenten-Farben werden mit Spritzaggregaten in einer Schichtdicke von ca. 0,4 mm auf die Straßenoberfläche aufgetragen. Sie haben eine typische Lebensdauer infolge des Abriebs von ca. einem Jahr.

[0003] Es wurde nach Wegen gesucht, die Lebensdauer der Markierung zu verlängern. Eine Erhöhung der Lebensdauer ist im Wesentlichen nur durch eine Erhöhung der Schichtdicke erreichbar.

10 [0004] Eine Entwicklung war die der thermoplastischen Farbmassen, die bei ca. 150 bis 180 °C aufgetragen oder gespritzt werden, der sogenannten Heißplastiken. Damit lassen sich Markierungen in Schichtdicken bis zu ca. 3 mm aufbringen, die nach dem Abkühlen auch sofort überfahrbar sind. Der Nachteil ist, daß diese Schichten bei tiefer Temperatur zu Versprödung und zum Abplatzen von der Fahrbahnoberfläche neigen. An den Kanten der Markierungen bilden sich häufig Wasserlachen, die zu Aquaplaning-Gefahr beitragen.

15 [0005] Günstiger verhalten sich die sogenannten Kaltplastiken, das sind in olefinisch ungesättigten Monomeren gelöste Polymere, meist auf Basis von Acryl- oder Methacryl-Harzen oder ungesättigten Polyestern, denen Füllstoffe zugesetzt werden.

[0006] Es ergibt sich eine pastenartige Masse, die auf die Straßenoberfläche aufgetragen wird. Unmittelbar vor der Applikation wird ein Härter zugemischt, der die (radikalische) Polymerisation der Monomeren auslöst.

20 [0007] Es wurde nun gefunden, daß sich der Verlauf und damit die Oberflächengleichmäßigkeit von Kaltplastik-Material deutlich verbessern läßt, wenn das in dem Monomeren bzw. der Monomer-Mischung gelöste (Meth)Acrylat-Copolymer Bausteine enthält, die sich aus der Reaktion von cyclischen niedermolekularen Verbindungen ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen und Lactamen mit Säuregruppen-haltigen Vinylmonomeren vor, während oder nach der

25 Polymerisation zum (Meth)Acryl-Copolymeren bilden. Bei ansonsten gleicher Zusammensetzung wird durch den Zusatz dieser speziellen Ausgangsprodukte auch die Viskosität der Farbmassen erheblich niedriger; dadurch läßt sich die Masse leichter und effizienter homogenisieren.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind daher Bindemittel für Straßenmarkierungsfarben, enthaltend ein (Meth)Acrylatcopolymer A und ein oder mehrere olefinisch ungesättigte Monomere B, die durch Zusatz von Radikalinitiatoren C härtbar sind. Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Straßenmarkierungsfarben, die die erfindungsgemäßen Bindemittel und übliche Zusätze wie Farbpigmente, Füllstoffe, andere Additive, Haftungsverbesserer und reflektierende Zusatzstoffe enthalten.

[0009] Die Verarbeitung der neuen Bindemittel erfolgt üblicherweise in Form einer hoch gefüllten Masse. Darunter werden hier solche Massen verstanden, bei denen der Massenanteil an Füllstoffen mindestens 30 % beträgt. Bevorzugt ist das Massenverhältnis zwischen der Mischung aus Polymer A und Monomeren B zu dem Füllstoff im Bereich von 1:1 bis 1:6.

[0010] Die Bindemittel enthalten Massenanteile von 20 bis 80 %, bevorzugt 25 bis 75, und insbesondere 30 bis 70 % des (Meth)Acrylatcopolymeren A und 80 bis 20 %, bevorzugt 75 bis 25 %, insbesondere 70 bis 30 % der olefinisch ungesättigten Monomeren B.

40 [0011] Die (Meth)Acrylatcopolymeren A sind erhältlich durch Umsetzung von Massenanteilen von

- 10 bis 50 %, bevorzugt 15 bis 40 %, insbesondere 17 bis 35 % von Verbindungen A1 ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen und Lactamen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Glycidylestern und Glycidyläthern von aliphatischen, in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bzw. aliphatischen
- 45 Alkoholen mit 4 bis 13 Kohlenstoffatomen, Lactonen und Lactamen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, und
- 1 bis 25 %, bevorzugt 3 bis 20 %, insbesondere 5 bis 18 % von olefinisch ungesättigten Monomeren A2, die mindestens eine Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen enthalten,
- 5 bis 70 %, bevorzugt 8 bis 60, insbesondere 10 bis 55 %, von Estern A3 der Methacrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und
- 50 - 2 bis 84 %, bevorzugt 5 bis 75, insbesondere 7 bis 65 %, von Estern A4 der Acrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, sowie gegebenenfalls
- bis zu 70 % von anderen Vinylmonomeren A5

55 unter radikalischer Polymerisation, wobei die Verbindungen A1 vorgelegt werden und die Monomeren A2 bis A5 sowie ein radikalischer Initiator A7 zugegeben werden. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Massenanteil von bis zu 10 % eines Lösungsmittels A6 der Komponente A1 oder den Monomeren A2 bis A5 zugefügt werden; es ist jedoch bevorzugt, in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu arbeiten. Die Summe der genannten Massenanteile von A1 bis A5 ergibt

selbstverständlich jeweils 100 %. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 220 °C, bevorzugt bei 110 bis 200 °C, insbesondere 120 bis 185 °C.

[0012] Dabei sind die Verbindungen A1 Monoepoxide, cyclische Ester wie Lactone und Carbonate von 1,2- oder 1,3-Diolen, oder Lactame, die durch Reaktion mit den Säuregruppen-haltigen Monomeren A2 unter Ringöffnung an diese addieren. Dabei entstehen doppelbindungshaltige Verbindungen, die mit den anderen Monomeren copolymerisieren können. Besonders bevorzugt werden epsilon-Caprolacton sowie Monoglycidylester einer technischen Mischung von alpha-Alkyl- und alpha,alpha-Dialkylalkanmonocarbonsäuren mit im Mittel ca. 4 bis 11 Kohlenstoffatomen, die z. B. unter der Bezeichnung [®]Cardura E5 oder E10 (Shell Chemie) bzw. Glydxxx N10 (Exxon) oder von anderen Herstellern erhältlich sind.

[0013] Die Monomeren A2 sind bevorzugt alpha-beta-ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure und Crotonsäure, Halbester von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen, insbesondere linearen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Äthanol, iso-Propanol, n-Butanol, wie Maleinsäuremonomethylester oder Itaconsäuremonobutylester. Besonders bevorzugt werden Acryl- und Methacrylsäure sowie Maleinsäuremonomethylester oder deren Mischungen.

[0014] Die Monomeren A3 sind bevorzugt Ester der Methacrylsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe wie Methyl-, Äthyl-, n- und iso-Propyl-, t-Butyl-, iso-Amyl-, Hexyl- und Cyclohexylmethacrylat. Insbesondere werden Methyl-, Äthyl-, iso-Propyl und tert.-Butylmethacrylat eingesetzt.

[0015] Die Monomeren A4 sind bevorzugt Ester der Acrylsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe wie Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Äthylhexyl-, und Decylacrylat. In untergeordnetem Anteil (bis zu 20 % der Masse der Monomeren A4) können auch Acrylsäureester von oligomeren oder polymeren Propylen glykolen mit Polymerisationsgraden von 2 bis 20 eingesetzt werden, bei denen die restliche Hydroxylgruppe auch mit niedrigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen veräthert sein kann.

[0016] Die Monomeren A5 umfassen Styrol, Vinyltoluol, Vinylversat, andere Vinylester, Vinyläther, wie Methyl- und Butyl-Vinyläther, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylamid.

[0017] Als Lösungsmittel A6 sind geeignet: aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, insbesondere bestimmte Schnitte bei der Fraktionierung von Rohöl (z. B. "Solvent Naphtha" 150/180 und 180/210), ferner aliphatische Ester wie Äthylacetat, Butylacetat, Acetate mit längeren Alkoholresten, Butylpropionat, Pentylpropionat, Äthylenglykolmonoäthylätheracetat, das entsprechende Methylätheracetat oder Methoxypropylacetat, Äther, wie Äthylenglykolacetatmonoäthyl-, -methyl- oder -butyläther, Ketone, wie Methylamylketon, Methylisobutylketon, Glykole, Alkohole wie Isopropanol oder Butanol, Lactone oder Gemische derartiger Lösemittel, die alle unter den Bedingungen der radikalischen Polymerisation inert sind. Es ist jedoch bevorzugt, kein Lösungsmittel zu verwenden.

[0018] Die radikalischen Initiatoren A7 sind bevorzugt ausgewählt aus den organischen Persäuren und Hydroperoxiden, ferner Perestern, Peroxodicarbonaten und Perketalen, Dialkyl- und Diacylperoxiden, Ketonperoxiden und aliphatischen Azoverbindungen. Sie kommen einzeln oder im Gemisch zum Einsatz.

[0019] Das Polymer A wird anschließend in weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren oder einer Mischung von mehreren solcher Monomeren B gelöst, wobei die Lösung einen Massenanteil von ca. 25 bis ca. 60 % des Polymeren A und ca. 75 bis ca. 40 % des Monomeren bzw. der Monomermischung B enthält.

[0020] Dabei enthält die Monomermischung B mindestens ein einfach olefinisch ungesättigtes Monomer B1 und mindestens ein zwei- oder mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomer B2, sowie gegebenenfalls mindestens einen Inhibitor B3, der die Bildung von Radikalen unterdrückt, oder einen Beschleuniger B4.

[0021] Die Monomeren B1 sind zu einem Massenanteil von 80 bis 99,5 % in der Mischung B enthalten und umfassen die unter A3 und A4 genannten Ester. Bevorzugt sind Mischungen von Methylmethacrylat und n-Butylacrylat in einem Massenverhältnis von 90:10 bis 40:60.

[0022] Die zwei- oder mehrfach olefinisch ungesättigten Monomeren B2 sind bevorzugt Ester von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Dabei beträgt der Massenanteil von B2 in B bevorzugt 0,5 bis 20 %. Als besonders bevorzugt werden Äthylen- und Butylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythrittetra(meth)acrylat genannt.

[0023] Die Inhibitoren B3 sind bevorzugt ein- oder mehrwertige Phenole wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethyläther, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) oder Chinone wie p-Benzochinon oder 1,4-Naphthochinon, wobei diese auch mit Sauerstoff aktiviert sein können.

[0024] Die Beschleuniger B4 sind die aus der Technologie der ungesättigten Polyester bekannten. Hierzu zählen vor allem N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, äthoxyliertes p-Toluidin und Kobalt-2-äthylhexanoat ("Kobaltcoat").

[0025] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Straßenmarkierungsfarben, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt ein Polymer A erzeugt wird durch radikalisch initiierte Copolymerisation einer Mischung enthaltend Massenanteile von

- 10 bis 50 % von Verbindungen A1 ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen und Lactamen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
 - 1 bis 25 % von olefinisch ungesättigten Monomeren A2, die mindestens eine Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen enthalten,
 - 5 - 5 bis 70 %, von Estern A3 der Methacrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
 - 2 bis 84 %, von Estern A4 der Acrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- 10 und anschließend dieses Polymer A in einer Monomerenmischung B gelöst wird, die mindestens ein einfach olefinisch ungesättigtes Monomere B1 und mindestens ein zwei- oder mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomere B2 enthält.
- [0026] Zur Applikation wird die Lösung von A in B zusätzlich mit Pigmenten und Füllstoffen sowie weiteren Zusätzen vermischt, wobei auf 100 g der Lösung von A in B ca. 100 bis 500 g der genannten Zuschlagstoffe kommen.
- [0027] Als Farbpigmente und Füllstoffe werden insbesondere Titandioxid-Pigmente, Kreiden, Calcite, Dolomit, Diatomeenerden (Kieselgur), Glimmer, Zinkoxid und Magnesiumsilicate eingesetzt; gegebenenfalls werden noch farbgebende, bevorzugt anorganische Pigmente wie z. B. gelbe und rote Eisenoxid-Pigmente eingesetzt. Zur Verbesserung der Griffigkeit der Markierung wird Quarzsand (z. B. Cristobalit) zugesetzt; der Erhöhung der Sichtbarkeit insbesondere bei Dunkelheit dient der Zusatz von feinen Glasperlen, mit typischen Durchmessern von ca. 20 bis ca. 200 µm.
- 15 [0028] Zum Abbinden der Masse wird ein Radikalinitiator C unmittelbar vor der Applikation zugefügt und intensiv eingemischt. Hierfür eignen sich besonders Peroxid-Initiatoren wie Dibenzoylperoxid oder organische Persäuren, die bereits bei niedrigen Temperaturen in Radikale zerfallen. Gegebenenfalls werden auch Mischungen von Radikalbildnern und Beschleunigern eingesetzt. Die Menge des Initiators muß ausreichen, um die zur Stabilisierung und zur Verhinderung unerwünschter vorzeitiger Polymerisation zugesetzten Stabilisatoren (Radikalfänger) zu "überfahren", d. h. ein Teil des jetzt zugesetzten Initiators verbraucht den Stabilisator, so daß die Polymerisation, und damit der Härungs-
- 20 prozeß eingeleitet werden kann. Dabei wird die Menge von Stabilisator, Beschleuniger und Radikalinitiator so gewählt, daß einerseits die Bindemittel eine ausreichend lange Lagerstabilität von mehreren Monaten haben; andererseits die zuzusetzende Initiatormenge zur Auslösung der Härtung nicht zu groß wird.
- 25 [0029] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, wobei sie jedoch hierdurch nicht beschränkt werden soll.

Beispiel 1

[0030] In einen Rührkessel wurden 19,64 kg [®]Cardura E 10 (Glycidylester der Neodecansäure) vorgelegt. Nach Erwärmen auf ca. 145 °C wurde während 4 Stunden eine Mischung von 6,28 kg Acrylsäure, 51,42 kg Methylmethacrylat, 22,42 kg Butylacrylat und 2,35 kg tert.-Butylperoctoat zugegeben, danach wurde 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt. Bei 100 °C wurde eine Mischung von 92 kg Methylmethacrylat, 63,5 kg Butylacrylat, 2 kg Butandiol dimethacrylat und 26 g 1,4-Naphthochinon zugesetzt. Nach weiterem Abkühlen auf ca. 50 °C wurden 1,96 kg Dimethyl-p-toluidin und 610 g Paraffin mit einem Schmelzbereich von ca. 52 bis ca. 54 °C eingerührt. Die erhaltene Masse wurde als Kaltplastik 1 bezeichnet.

Beispiel 2 und 3

[0031] Nach der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurden die Kaltplastiken 2 und 3 hergestellt, wobei 19,7 (29,46) kg [®]Cardura E 10 (Glycidylester der Neodecansäure) vorgelegt wurden. Nach Erwärmen auf ca. 145 °C wurde während 4 Stunden eine Mischung von 6,3 (9,42) kg Acrylsäure, 11,4 (51,42) kg Methylmethacrylat, 62,4 (9,46) kg Butylacrylat und 2,3 (2,35) kg tert.-Butylperoctoat zugegeben, danach wurde eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt. Bei 100 °C wurde eine Mischung von 132 (92) kg Methylmethacrylat, 23,5 (63,5) kg Butylacrylat, 2 (2) kg Butandiol dimethacrylat und 26 (26) g 1,4-Naphthochinon zugesetzt. Nach weiterem Abkühlen auf ca. 50 °C wurden 1,96 (1,96) kg Dimethyl-p-toluidin und 610 (610) g Paraffin mit einem Schmelzbereich von ca. 52 bis ca. 54 °C eingerührt. Die erhaltene Masse wurde als Kaltplastik 2 (3) bezeichnet.

Beispiel 4 (Vergleich)

[0032] In einen Rührkessel wurden 46 kg Methoxypropylacetat vorgelegt, und bei ca. 140 °C während 4 Stunden eine Mischung von 1 kg Acrylsäure, 63,7 kg Methylmethacrylat, 34,06 kg Butylacrylat und 2,8 kg tert.-Butylperoctoat zugegeben, und die Mischung zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Methoxypropylacetat vollständig abdestilliert, und die Reaktionsmischung abgekühlt. Bei 100 °C wurde eine Mischung von 92 kg Methylmethacrylat, 63,5 kg Butylacrylat, 2 kg Butandiol dimethacrylat und 26 g 1,4-Naphthochinon zugesetzt.

Nach weiterem Abkühlen auf ca. 50 °C wurden 1,96 kg Dimethyl-p-toluidin und 610 g Paraffin mit einem Schmelzbereich von ca. 52 bis ca. 54 °C eingebracht. Die erhaltene Masse wurde als Kaltplastik 4 bezeichnet.

[0033] Die molaren Massen der in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Acrylatharze lagen im selben Bereich.

5 Formulierung der Straßenmarkierungsfarben

[0034] Aus jeweils 100 kg der Kaltplastik-Materialien 2, 3 und 4 (Vergleich) wurden Straßenmarkierungsfarbmassen hergestellt durch Zusatz von jeweils 50 kg eines Titandioxid-Weißpigments ([®]Kronos 2220, Kronos Titan-GmbH), 50 kg eines gemahlten Calcits (mittlerer Teilchendurchmesser 5 µm, [®]Calcidar 5), 25 kg eines Silikat-Pigments ([®]Zeolex 323, Krahn Chemie GmbH), 100 kg eines Quarzsandes mit einer Korngröße von 0,1 bis 1 mm und einer Schüttdichte von ca. 1100 kg/m³ (Cristobalits and M72, Quarzwerke GmbH) sowie 150 kg Glasperlen mit einem Durchmesser von ca. 40 bis ca. 70 µm.

[0035] Unmittelbar vor der Applikation wurde auf 100 kg der Farbmasse 1,2 kg Dibenzoylperoxidpulver (BP-50 FT der Peroxid Chemie) zugesetzt und intensiv untergemischt.

15 Beispiel 5 (Vergleich - Polyester)

[0036] 5,43 kg eines ungesättigten Polyesterharzes auf Basis von Propylenglykol, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, 8,14 kg Methylmethacrylat, 2,87 kg n-Butylacrylat und 1,64 kg Hexandioldiacrylat wurden bei ca. 30 °C vermischt; in einem Dissolver wurde eine separat hergestellte Mischung von 1,81 kg Dibutylphthalat, 1,1 kg N,N-Dimethyl-p-toluidin, 3,6 kg Kobaltoctoat-Lösung (1 g Co-Octoat in 100 g Lösung, Lösungsmittel ist ein Gemisch aus gleichen Massenanteilen Benzin und Xylol), 900 g eines Paraffins mit einem Schmelzbereich von ca. 52 bis ca. 54 °C, 18,1 kg eines Titandioxidpigmentes, 5,43 kg Kieselgur, 9,05 kg Quarzmehl mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 60 µm, 27,07 kg feinteilige Kreide (mittlere Teilchengröße 15 µm) und 19,91 kg grobteilige Kreide (mittlere Teilchengröße 500 µm) während ca. 20 Minuten dazugemischt. Zu 1 kg dieser Farbmasse wurden unmittelbar vor der Verarbeitung 7 g Dibenzoylperoxid zugemischt.

Beispiel 6 (Anwendungstechnische Prüfung)

[0037] Die Farbmasse aus dem Beispiel 4 wurde vergleichend mituntersucht. Dazu wurde in einem Brookfield-Viskosimeter mit der Spindel 4 die Viskosität der Masse bei 23°C bestimmt.

[0038] Die Verarbeitungszeit wurde bestimmt, indem nach dem Zumischen des Radikalinitiators die Zeit gemessen wurde, in der die Viskosität (bestimmt wie oben) auf das doppelte angestiegen war.

[0039] Die Klebfrei-Zeit wurde bestimmt, indem 40 g der mit dem Radikalinitiator vermischten Masse auf einen glatten Karton ausgegossen wurden. In regelmäßigen Zeit-Intervallen wurde die Klebrigkeit durch leichtes Auflegen der gereinigten Fingerkuppe geprüft. Es wurde die Zeit angegeben, bei der kein Kleben mehr feststellbar war.

[0040] Der Verlauf wurde bestimmt, indem 100 g der Farbmasse bei 23 °C mit dem Radikalinitiator vermischt wurden. 40 g dieser Mischung wurden so auf einen glatten Karton ausgegossen, daß ein annähernd kreisförmiger Gießling entstand. Nach der Aushärtung wurde der mittlere Durchmesser des gehärteten Gießlings bestimmt.

[0041] Die folgenden Werte wurden erhalten:

Bindemittel aus Beispiel		2	3	4 (Vergleich Acrylharz)
Massenverhältnis Bindemittel/Füllstoffe*		1: 3,75	1: 3,75	1: 3,75
Viskosität	in mPa · s	30 700	40 800	86 000
Verarbeitungszeit	in min	8	7	6
Klebfreizeit	in min	32	30	29
Verlauf	in cm	9,2	8,9	6,9

* Unter der Masse der Füllstoffe wird hier die Summe der Massen von Pigmenten und Füllstoffen verstanden, als Masse des Bindemittels wird die Summe der Massen der Komponenten A und B verstanden.

Ergebnis:

[0042] Die Viskositäten der Farbmassen aus den Bindemitteln 2 und 3 liegen erheblich niedriger als die der Farbmasse mit Bindemittel 4. In anwendungstechnischer Sicht zeigt sich dies an dem besseren Verlauf der Farbmasse, bei gleichem Massenverhältnis zwischen Bindemitteln und Füllstoffen/Pigmenten. Eine derartige Verbesserung war durch den Zusatz der Verbindungen gemäß A1 nicht zu erwarten gewesen.

Vergleich zur Polyestermasse:

[0043] Während die auf Polyester basierende Masse (Bindemittel aus Beispiel 5) bei gleich gutem Verlauf eine gelbliche Verfärbung zeigte, waren die Massen mit den Bindemitteln aus Beispielen 2, 3 und 4 rein weiß.

Patentansprüche

1. Bindemittel für Straßenmarkierungsfarben, enthaltend ein (Meth)Acrylatcopolymer A und ein oder mehrere olefinisch ungesättigte Monomere B, die durch den Zusatz von Radikalinitiatoren C härter sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel Massenanteile von 20 bis 80 % des (Meth)Acrylatcopolymeren A und 80 bis 20 % der olefinisch ungesättigten Monomeren B enthalten, wobei die (Meth)Acrylatcopolymeren A erhältlich sind durch Umsetzung von Massenanteilen von

- 10 bis 50 % von Verbindungen A1 ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen und Lactamen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
- 1 bis 25 % von olefinisch ungesättigten Monomeren A2, die mindestens eine Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen enthalten,
- 5 bis 70 %, von Estern A3 der Methacrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
- 2 bis 84 %, von Estern A4 der Acrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, sowie gegebenenfalls
- bis zu 70 % von anderen Vinylmonomeren A5

unter radikalischer Polymerisation, wobei die Verbindungen A1 vorgelegt werden und die Monomeren A2 bis A5 sowie ein radikalischer Initiator A7 zugegeben werden.

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A1 Glycidylester von in α -Stellung verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wobei die Monocarbonsäure 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist.

3. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A2 Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden.

4. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A3 Ester der Methacrylsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eingesetzt werden.

5. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A4 Ester der Acrylsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eingesetzt werden.

6. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A5 mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Styrol, Vinyltoluol, Vinylversat, Methylvinyläther und Butylvinyläther eingesetzt wird.

7. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerenmischung B eine Mischung von Methylmethacrylat und n-Butylacrylat in einem Massenverhältnis von 90:10 bis 40:60 enthält.

8. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerenmischung B einen Massenanteil von 0,5 bis 20 % eines zwei- oder mehrfach ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren enthält, ausgewählt aus Butandiol(meth)acrylat, Hexandiol(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat und Trimethylolpropantri(meth)acrylat.

9. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Straßenmarkierungsfarben, dadurch gekennzeichnet, daß in

einem ersten Schritt ein Polymer **A** erzeugt wird durch radikalisch initiierte Copolymerisation einer Mischung enthaltend Massenanteile von

- 10 bis 50 % von Verbindungen **A1** ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen und Lactamen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
- 1 bis 25 % von olefinisch ungesättigten Monomeren **A2**, die mindestens eine Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen enthalten,
- 5 bis 70 %, von Estern **A3** der Methacrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
- 2 bis 84 %, von Estern **A4** der Acrylsäure mit linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,

und anschließend dieses Polymer **A** in einer Monomerenmischung **B** gelöst wird, die mindestens ein einfach olefinisch ungesättigtes Monomere **B1** und mindestens ein zwei- oder mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomere **B2** enthält.

10. Straßenmarkierungsfarbe, enthaltend ein Bindemittel nach Anspruch 1, eine Pigment- bzw. Füllstoff-Mischung und einen Radikalinitiator **C**.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 2552

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 076 671 A (BRIGHT ALAN) 28. Februar 1978 (1978-02-28) * Beispiele * * Ansprüche 1-15, 17, 20 *	1-10	C09D4/06 C08F265/04 C09D4/00 C08F222/10 C08F2/44 C09D5/34
A	US 4 797 432 A (CAVITT MICHAEL B) 10. Januar 1989 (1989-01-10) * Spalte 1, Zeile 17 - Zeile 35 * * Spalte 4, Zeile 8 - Spalte 6, Zeile 6 * * Ansprüche 1, 4-7 *	1-10	
A	EP 0 052 190 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 26. Mai 1982 (1982-05-26) * Ansprüche *	1, 3-8, 10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09D C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. September 2000	Prüfer Bettels, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (01.02.2000)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 2552

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 19-09-2000.

19-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4076671 A	28-02-1978	GB 1539891 A	07-02-1979
		AT 355151 B	25-02-1980
		AT 46576 A	15-07-1979
		AU 504708 B	25-10-1979
		AU 1039376 A	28-07-1977
		BE 837846 A	23-07-1976
		CA 1077634 A	13-05-1980
		CH 632524 A	15-10-1982
		DE 2602571 A	05-08-1976
		FR 2298576 A	20-08-1976
		IT 1057061 B	10-03-1982
		JP 51100134 A	03-09-1976
		NL 7600781 A	27-07-1976
		SE 424445 B	19-07-1982
		SE 7600716 A	26-07-1976
US 4797432 A	10-01-1989	US 4845135 A	04-07-1989
EP 0052190 A	26-05-1982	AT 372098 B	25-08-1983
		AT 557080 A	15-01-1983
		AU 544346 B	23-05-1985
		AU 7707181 A	20-05-1982
		ZA 8106980 A	29-09-1982

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82